



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0069262
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 11월 08일
Date of Application NOV 08, 2002

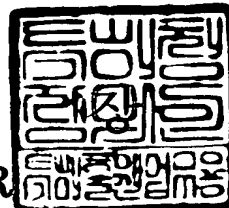
출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 03 05 일
 년 월

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【제출일자】 2002.11.08
【발명의 명칭】 반도체소자의 다공성 물질막을 형성하는 방법
【발명의 영문명칭】 method of forming a porous material layer in a semiconductor device

【출원인】

【명칭】 삼성전자 주식회사
【출원인코드】 1-1998-104271-3

【대리인】

【성명】 박상수
【대리인코드】 9-1998-000642-5
【포괄위임등록번호】 2000-054081-9

【발명자】

【성명의 국문표기】 김진성
【성명의 영문표기】 KIM, JIN SUNG
【주민등록번호】 630208-1226419
【우편번호】 442-470
【주소】 경기도 수원시 팔달구 영통동 989-2 살구골현대APT 728동 1204호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김영남
【성명의 영문표기】 KIM, YOUNG NAM
【주민등록번호】 631026-1345311
【우편번호】 442-470
【주소】 경기도 수원시 팔달구 영통동 965-2 신나무실신원APT 645-1303
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 정현담
【성명의 영문표기】 JEONG, HYUN DAM

【주민등록번호】	670807-1167831		
【우편번호】	442-707		
【주소】	경기도 수원시 팔달구 망포동 벽산아파트 111동 802호		
【국적】	KR		
【발명자】			
【성명의 국문표기】	이선영		
【성명의 영문표기】	LEE, SUN YOUNG		
【주민등록번호】	671213-2113112		
【우편번호】	442-707		
【주소】	경기도 수원시 팔달구 망포동 벽산아파트 111-802		
【국적】	KR		
【심사청구】	청구		
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 박상수 (인)		
【수수료】			
【기본출원료】	20	면	29,000 원
【가산출원료】	11	면	11,000 원
【우선권주장료】	0	건	0 원
【심사청구료】	18	항	685,000 원
【합계】	725,000 원		
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통		

【요약서】**【요약】**

반도체소자의 다공성 물질막 형성방법을 제공한다. 이 방법은 기판 상에 물분자들과 반응하는 불순물들을 함유하는 물질막을 형성하는 것을 구비한다. 상기 물질막을 갖는 기판을 대기압보다 높은 고압력, 수증기 분위기 및 실온보다 높은 고온을 갖는 조건 하에서 큐어링하여 상기 물질막 내에 기공들(pores)을 생성시킨다.

【대표도】

도 1

【명세서】**【발명의 명칭】**

반도체소자의 다공성 물질막을 형성하는 방법{method of forming a porous material layer in a semiconductor device}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 바람직한 제1 실시예에 따른 다공성 물질막의 형성방법을 설명하기 위한 공정 순서도(process flow chart)이다.

도 2 내지 도 5는 본 발명의 바람직한 제2 실시예에 따른 반도체소자의 제조방법을 설명하기 위한 단면도들이다.

도 6 및 도 7은 본 발명의 실시예에 따라 제작된 BPSG막들의 FTIR(Fourier Transform Infra-Red) 측정결과들을 보여주는 그래프들이다.

도 8 및 도 9는 본 발명의 실시예에 따라 제작된 BPSG막들의 AES(Auger Electron Spectroscopy) 측정결과들을 보여주는 그래프들이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 큐어링 공정 전에 여러가지의 두께들을 갖는 BPSG막들에 대한 FTIR 측정결과들을 보여주는 그래프이다.

도 11은 도 10에 보여진 BPSG막들에 본 발명의 실시예에 따른 큐어링 공정을 적용한 후에 얻어진 시료들의 FTIR 측정결과들을 보여주는 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실시예에 따라 제작된 다공성 BPSG막 내의 기공들을 보여주는 전자투과 현미경(TEM; Transmission Electron Microscope) 사진이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <8> 본 발명은 반도체소자의 제조방법에 관한 것으로, 특히 다공성 물질막을 형성하는 방법에 관한 것이다.
- <9> 반도체소자의 집적도가 증가함에 따라 배선들 사이의 간격들은 점점 좁아지고 있다. 상기 배선들 사이의 영역들은 절연막, 즉 층간절연막으로 채워진다. 이에 따라, 상기 배선들에 인가되는 전기적인 신호들은 상기 층간절연막의 유전상수에 기인하여 지연된다. 상기 반도체소자의 동작속도를 향상시키기 위해서는 상기 층간절연막은 낮은 유전상수를 가져야 한다.
- <10> 현재, 상기 층간절연막으로 실리콘 산화막이 널리 채택되고 있다. 상기 실리콘 산화막은 3.9 정도의 유전상수를 갖는다. 그러나, 3.9 정도의 유전상수를 갖는 상기 실리콘 산화막으로 상기 층간절연막을 형성하는 경우에, 고집적 반도체소자의 동작속도를 향상시키는 데 한계가 있다.
- <11> 저유전체막(a low-k dielectric layer)을 형성하는 방법이 미국특허 제6,451,712호에 "반도체소자의 다공질 절연 물질막을 형성하는 방법 및 그에 의해 형성된 반도체소자(method for forming a porous dielectric material layer in a semiconductor device and device formed)"라는 제목으로 돌턴 등(Dalton et al.)에 의해 개시된 바 있다. 상기 미국특허 제6,451,712호는 치밀한 절연막 내에 기공들(pores)을 형성하기 전에 상기 치밀한 절연막을 반응성 이온 식각(reactive ion etching) 기술

과 같은 식각 공정을 사용하여 패터닝하는 것을 특징으로 한다. 이에 따라, 상기 기공들이 상기 식각공정 도중에 노출될 때 발생하는 과도식각 문제점을 해결할 수 있다. 상기 과도식각 문제점은 상기 기공들의 표면에 탄소 잔유물(carbon residue)이 존재하는 경우에 심하게 발생할 수 있다. 특히, 상기 탄소 잔유물을 함유하는 다공성 절연막을 패터닝하여 비아홀을 형성하는 경우에, 상기 비아홀은 비정상적인 측벽 프로파일을 가질 수 있다.

<12> 이에 더하여, 상기 비아홀의 형성공정은 통상적으로 포토레지스트 패턴을 식각 마스크로 사용하여 실시된다. 따라서, 상기 비아홀을 형성한 후에, 상기 포토레지스트 패턴은 애싱 공정을 사용하여 제거되어야 한다. 이 경우에, 상기 비아홀의 측벽 프로파일은 상기 애싱 공정에 기인하여 더욱 변형될 수 있다.

<13> 결과적으로, 상기 미국특허 제6,451,712호에 따르면, 상기 치밀한 절연막 내에 기공들을 형성하기 전에 상기 치밀한 절연막을 패터닝하여야 한다는 제약이 따른다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<14> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 탄소 잔유물을 근본적으로 배제시킬 수 있는 다공성 물질막 형성방법을 제공하는 데 있다.

<15> 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 불순물들을 함유하는 무기물질막 내에 기공들을 생성(generation)시킬 수 있는 다공성 물질막 형성방법을 제공하는 데 있다.

<16> 본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상기 다공성 물질막을 채택하는 고집적 반도체소자의 제조방법을 제공하는 데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <17> 상기 기술적 과제들을 이루기 위하여, 본 발명은 다공성 물질막을 형성하는 방법을 제공한다. 이 방법은 기판 상에 불순물들을 함유하는 물질막을 형성하는 것과, 상기 물질막을 갖는 기판을 수증기 내에서 가열하여 상기 물질막 내에 기공들을 생성시키는 것을 포함한다. 상기 불순물들은 물 분자들과 반응하는 성질을 갖는다. 상기 기판을 가열하는 것은 대기압 보다 높은 고압력 하에서 실시한다. 그 결과, 상기 물질막 내에 상기 기공들(pores)이 생성된다.
- <18> 상기 물질막은 절연막일 수 있다. 상기 절연막은 BPSG막, BSG막 또는 PSG막으로 형성하는 것이 바람직하다. 이 경우에, 상기 불순물들은 붕소(B) 원자들 및/또는 인(P) 원자들이다. 상기 기판은 85℃ 내지 150℃의 온도로 가열되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 수증기는 85% 내지 100%의 습도를 갖는 것이 바람직하고, 상기 고압력은 2기압 내지 5기압인 것이 바람직하다. 이에 따라, 상기 수증기 내의 물 분자들은 상기 물질막 내부로 침투한다. 상기 불순물들은 상기 물질막 내부로 유입된 물 분자들과 반응하여 상기 물질막의 외부로 배출된다(ejected). 그 결과, 상기 물질막 내에 상기 기공들이 생성된다.
- <19> 더 나아가서, 상기 절연막은 붕소 원자들을 함유하는 BPSG막 또는 붕소 원자들을 함유하는 BSG막으로 형성할 수도 있다. 이 경우에, 상기 BPSG막 또는 상기 BSG막 내의 붕소원자들은 상기 물분자들과 아울러서 상기 붕소 원자들과 반응한다. 이에 따라, 상기 붕소원자들은 붕소원자들의 배출을 촉진시킨다(accelarate). 결과적으로, 상기 절연막 내에 더욱 많은 양의 기공들이 생성될 수 있다.

- <20> 본 발명은 상기 기공들을 생성시킨 후에, 상기 기판을 베이킹하는 것을 더 포함할 수 있다. 상기 베이킹은 수소 가스 및 질소 가스를 분위기 가스들(ambient gases)로 사용하여 350℃ 내지 400℃의 온도에서 실시하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 상기 물질막 내에 잔존하는 수분이 제거된다.
- <21> 또한, 본 발명은 상기 수분이 제거된 기판 상에 자외선을 조사하는 것을 더 포함할 수 있다. 이에 따라, 상기 물질막 내에 형성된 실라놀 그룹(silanol group; Si-OH bondings)이 제거된다. 그 결과, 상기 물질막의 유전률을 더욱 감소시킬 수 있다.
- <22> 상기 기술적 과제들을 이루기 위하여 본 발명은 다공성 물질막을 갖는 반도체소자의 제조방법을 제공한다. 이 방법은 반도체기판 상에 불순물들을 함유하는 층간절연막을 형성하는 것을 포함한다. 상기 불순물들은 물 분자들과 반응하는 성질을 갖는다. 상기 층간절연막을 갖는 반도체기판을 챔버 내로 로딩시킨다. 상기 챔버 내에 수증기를 유입시키고 상기 챔버 내의 압력을 대기압보다 높은 고압력으로 증가시킨다. 또한, 상기 챔버 내의 반도체기판을 가열한다. 그 결과, 상기 층간 절연막 내에 다수개의 기공들이 생성된다. 상기 기공들을 갖는 반도체기판을 베이킹하여 상기 층간절연막 내에 잔존하는 수분을 제거한다. 상기 베이킹은 수소 가스 및 질소 가스를 분위기 가스들로 사용하여 실시된다. 이어서, 상기 수분이 제거된 층간 절연막 내에 듀얼 다마신 기술을 사용하여 금속배선들을 형성한다.
- <23> 상기 층간 절연막은 BPSG막, BSG막 또는 PSG막으로 형성할 수 있다. 이 경우에, 상기 불순물들은 붕소(B) 원자들 및/또는 인(P) 원자들이다.
- <24> 상기 수증기는 85% 내지 100%의 습도를 갖는 것이 바람직하고, 상기 고압력은 2기압 내지 5기압인 것이 바람직하다. 또한, 상기 챔버 내의 반도체기판은 85℃ 내지 150℃

의 온도로 가열하는 것이 바람직하다. 그 결과, 상기 층간절연막 내로 상기 수증기 내의 물 분자들이 침투한다. 상기 층간절연막 내의 불순물들은 상기 층간절연막 내로 침투된 물 분자들과 반응하여 상기 층간 절연막의 외부로 배출된다. 이에 따라, 상기 층간절연막 내에 상기 기공들이 생성된다.

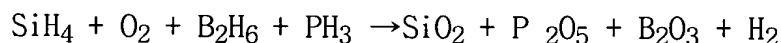
<25> 이에 더하여, 상기 금속배선들을 형성하기 전에 상기 층간절연막 내의 수분이 제거된 기판 상에 자외선을 조사할 수도 있다. 그 결과, 상기 층간절연막 내에 잔존하는 실라놀 그룹(silanol group; Si-OH bondings)들이 제거된다. 이에 따라, 상기 층간절연막의 유전상수가 더욱 감소된다. 상기 금속배선들은 낮은 비저항 및 높은 용점을 갖는 금속막, 예컨대 구리막으로 형성할 수 있다.

<26> 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되어지는 것이다. 도면들에 있어서, 층 및 영역들의 두께는 명확성을 기하기 위하여 과장되어진 것이다. 또한, 층이 다른 층 또는 기판 "상"에 있다고 언급되어지는 경우에 그것은 다른 층 또는 기판 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제3의 층이 개재될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

<27> 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 물질막의 형성방법을 설명하기 위한 공정 순서도(process flow chart)이다.

<28> 도 1을 참조하면, 기판 상에 불순물들을 함유하는 물질막을 증착한다(31). 상기 불순물들은 물 분자들과 반응하는 성질을 갖는 것이 바람직하다. 예를 들면, 상기 불순물들은 붕소(B) 원자들 및/또는 인(P) 원자들에 해당할 수 있다. 이러한 불순물들을 함유하는 물질막으로서 BPSG막(borophosphosilicate glass layer), BSG막(borosilicate glass layer) 또는 PSG막(phosphosilicate glass layer) 등과 같은 절연막이 널리 알려져 있다. 상기 BPSG막, BSG막 또는 PSG막은 통상의 상압 화학기상증착(APCVD; atmospheric pressure chemical vapor seposition) 기술을 사용하여 350℃ 내지 500℃의 온도에서 증착될 수 있다. 구체적으로, 상기 BPSG막의 증착공정은 공정가스들로서 사일레인 가스(silane; SiH_4), 다이보레인 가스(diborane; B_2H_6), 포스핀 가스(phosphine; PH_3) 및 산소 가스를 사용하여 실시된다. 여기서, 상기 다이보레인 가스 및 포스핀 가스는 도펀트 가스들의 역할을 한다. 이에 따라, 상기 BPSG막은 다음과 같은 [화학식 1](chemical formula 1)에 의해 증착된다.

<29> 【화학식 1】

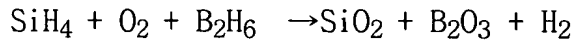


<30> 여기서, 상기 수소 가스는 휘발되어 상기 상압 화학기상증착 장비의 로(furnace) 외부로 배출된다(exhausted). 결과적으로, 상기 BPSG막은 SiO_2 , P_2O_5 및 B_2O_3 로 이루어진다(consist of).

<31> 또한, 상기 BSG막의 증착공정은 공정가스들로서 상기 사일레인 가스, 상기 다이보레인 가스 및 상기 산소 가스를 공정가스들로 사용하여 실시된다. 여기서, 상기 다이보

레인 가스는 도펀트 가스의 역할을 한다. 이에 따라, 상기 BSG막은 다음과 같은 [화학식 2]에 의해 증착된다.

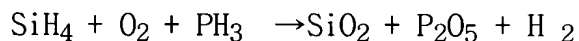
<32> 【화학식 2】



<33> 결과적으로, 상기 BSG막은 SiO_2 및 B_2O_3 로 이루어진다(consist of).

<34> 이와 비슷하게(similarly), 상기 PSG막의 증착공정은 공정가스들로서 상기 사일레인 가스, 상기 포스핀 가스 및 상기 산소 가스를 공정가스들로 사용하여 실시된다. 여기서, 상기 포스핀 가스는 도펀트 가스의 역할을 한다. 이에 따라, 상기 BSG막은 다음과 같은 [화학식 3]에 의해 증착된다.

<35> 【화학식 3】



<36> 결과적으로, 상기 PSG막은 SiO_2 및 P_2O_5 로 이루어진다(consist of).

<37> 상술한 바와 같이, 상기 BPSG막, PSG막 및 BSG막은 어떠한 탄소 성분도 함유하지 않는 무기 절연막, 즉 무기 실리콘 산화막(inorganic silicon oxide layer)에 해당한다.

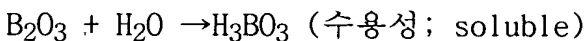
<38> 계속해서(subsequently), 상기 불순물들을 함유하는 상기 무기 절연막을 리플로우 시키어 치밀한 막질(dense film quality)을 갖는 평탄화된 절연막을 형성한다(33). 상기 리플로우 공정은 통상적으로 800℃ 내지 900℃의 온도에서 실시된다.

<39> 상기 평탄화된 절연막을 갖는 기판을 다른 하나의 챔버 내로 로딩한다(35). 이어서, 상기 다른 챔버 내에 수증기를 유입시키고, 상기 다른 챔버 내의 압력을 대기압보다 높은 고압력으로 증가시킨다. 이에 더하여, 상기 다른 챔버 내의 기판을 가열한다. 이와

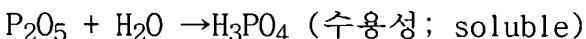
는 달리, 상기 기판을 가열하는 대신에 상기 다른 챔버 내의 온도를 상승시킬 수도 있다. 상기 다른 챔버 내의 수증기는 85% 내지 100%의 습도를 갖는 것이 바람직하고, 상기 다른 챔버 내의 압력은 2기압 내지 5기압인 것이 바람직하다. 또한, 상기 다른 챔버 내의 온도 또는 상기 기판의 온도는 85℃ 내지 150℃인 것이 바람직하다. 이러한 분위기 하에서, 상기 수증기 내의 물 분자들은 상기 절연막 내부로 침투한다. 상기 절연막 내의 상기 불순물들은 상기 절연막 내부로 침투된 물 분자들과 반응하여 상기 다른 챔버 내의 수증기 내부로 배출된다(ejected). 이에 따라, 상기 절연막 내에 상기 불순물들의 배출에 기인하여 다수의 기공들(pores), 즉 다수개의 보이드들(voids)이 생성된다(37).

<40> 상기 절연막이 상기 BPSG막인 경우에, 상기 불순물들, 즉 붕소 원자들 및 인 원자들은 각각 다음과 같은 [화학식 4] 및 [화학식 5]에 의해 상기 물 분자들과 반응한다.

<41> **【화학식 4】**



<42> **【화학식 5】**

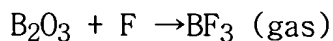


<43> 상기 [화학식 4] 및 [화학식 5]로부터 알 수 있듯이, 상기 붕소 원자들 및 상기 인 원자들은 물 분자들과 반응하여 상기 BPSG막의 외부로 배출된다.

<44> 상기 절연막이 상기 BSG막인 경우에는, 상기 BSG막 내의 붕소 원자들은 상기 [화학식 4]에 의해 상기 물 분자들과 반응하여 상기 BSG막의 외부로 배출된다. 또한, 상기 절연막이 상기 PSG막인 경우에는, 상기 PSG막 내의 인 원자들은 상기 [화학식 5]에 의해 상기 물분자들과 반응하여 상기 PSG막의 외부로 배출된다.

<45> 한편, 상기 절연막은 불소원자들을 함유하는 BPSG막 또는 불소원자들을 함유하는 BPSG막으로 형성할 수도 있다. 이러한 불소함유 BPSG막(fluorine contained BPSG layer) 또는 불소함유 BSG막(fluorine contained BSG layer)은 증착공정 도중에 불소를 함유하는 가스, 예컨대 BF_3 가스를 첨가함으로써 증착된다. 이러한 불소함유 절연막들(fluorine contained insulating layers) 내의 불소원자들은 상기 기공들을 생성시키는 단계에서 다음과 같은 [화학식 6]에 의해 그들 내의 불소원자들과 반응하여 상기 불소함유 절연막들의 외부로 배출된다.

<46> 【화학식 6】



<47> 이에 따라, 상기 불소함유 절연막들(fluorine contained insulating layers) 내의 불소원자들은 상기 물분자들과 아울러서 그들 내의 불소 원자들과 반응하여 상기 불소함유 절연막들의 외부로 배출된다. 다시 말해서, 상기 불소원자들은 상기 불소원자들의 배출을 촉진시킨다(accelerate). 결과적으로, 상기 절연막 내에 더욱 많은 양의 기공들이 생성될 수 있다.

<48> 상기 기공들이 생성된 절연막 내부에는 수분 및 실라놀 그룹(silanol group; Si-OH bondings)이 잔존할 수 있다. 이러한 수분 및 실라놀 그룹은 상기 절연막의 유전상수를 감소시키는 데에 있어서 악 영향을 줄 수 있다. 따라서, 상기 기공들을 갖는 절연막을 베이킹하여 상기 절연막 내의 수분을 제거하는 것이 바람직하다(39). 상기 베이킹은 수소 가스 및 질소 가스를 분위기 가스들(ambient gases)로 사용하여 350℃ 내지 400℃의 온도에서 실시되는 것이 바람직하다.

- <49> 상기 베이킹 공정이 완료될지라도, 상기 실라놀 그룹은 여전히 잔존할 수 있다. 이에 따라, 상기 수분이 제거된 기판 상에 자외선을 조사시키어 상기 실라놀 그룹을 제거하는 것이 바람직하다(41). 상기 자외선은 상기 실라놀 그룹, 즉 상기 Si-OH 결합들(bondings)을 파괴시키는 에너지를 갖는다.
- <50> 상술한 바와 같이 본 발명의 제1 실시예에 따르면, 무기 절연막(inorganic insulating layer) 내의 불순물들이 물 분자들과 반응하여 상기 무기 절연막의 외부로 배출된다. 따라서, 무기 다공성 절연막(inorganic porous insulating layer)을 형성하는 것이 가능하다. 즉, 본 발명의 제1 실시예에 따른 다공성 절연막은 어떠한 탄소 잔유물을 갖지 않는다.
- <51> 도 2 내지 도 5는 본 발명의 제2 실시예에 따른 반도체소자의 제조방법을 설명하기 위한 단면도들이다. 본 실시예는 상술한 본 발명의 제1 실시예를 사용하여 반도체소자를 제조하는 방법을 제공한다.
- <52> 도 2를 참조하면, 반도체기판(11) 상에 층간절연막(13), 예컨대 금속 층간절연막을 형성한다. 상기 층간절연막(13)은 물 분자들과 반응하는 성질을 갖는 불순물들을 함유하는 절연막으로 형성하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 상기 층간절연막(13)은 상기 제1 실시예에서 설명된 절연막과 동일한 물질막으로 형성한다.
- <53> 도 3을 참조하면, 상기 층간절연막(13)을 상기 제1 실시예와 동일한 방법으로 처리하여 상기 층간절연막(13) 내에 다수개의 기공들을 생성한다. 이에 따라, 상기 층간절연막(13)은 다공성 층간절연막(13a)으로 변환된다(converted). 상기 다공성 층간절연막(13a)을 통상의 듀얼 다마신 기술에 사용되는 식각 공정으로 패터닝하여 배선 그루브들

(15) 및 비아홀들(17)을 형성한다. 상기 배선 그루브들(15) 및 비아홀들(17)을 형성하기 위한 식각공정은 통상적으로 포토레지스트 패턴(도시하지 않음)을 식각 마스크로 사용하여 실시된다. 상기 포토레지스트 패턴은 주로 탄소 성분으로 이루어진다. 따라서, 상기 배선 그루브들(15) 및 비아홀들(17)을 형성한 후에, 상기 포토레지스트 패턴은 산소 플라즈마를 사용하는 애싱(ashing) 공정에 의해 제거된다. 이 경우에, 상기 배선 그루브들(15) 및 비아홀들(17)의 측벽들, 즉 상기 다공성 층간절연막(13a)이 상기 산소 플라즈마에 노출될지라도, 상기 다공성 층간절연막(13a)이 상기 산소 플라즈마에 의해 손상되거나 변형되는 것을 방지할 수 있다. 이는, 상기 다공성 층간 절연막(13a) 내에 탄소 잔유물이 존재하지 않기 때문이다. 결과적으로, 상기 배선 그루브들(15) 및 비아홀들(17)의 측벽 프로파일이 변형되는 것을 방지할 수 있다.

<54> 도 4를 참조하면, 상기 배선 그루브들(15) 및 비아홀들(17)을 갖는 반도체기판의 전면 상에 금속막(21)을 형성한다. 상기 금속막(21)은 낮은 비저항 및 높은 용점(high melting point)을 갖는 구리막으로 형성할 수 있다. 상기 금속막(21)을 형성하기 전에, 상기 배선 그루브들(15) 및 비아홀들(17)을 갖는 반도체기판의 전면 상에 콘포말한(conformal) 확산 방지막(diffusion barrier layer; 19)을 형성하는 것이 바람직하다. 상기 확산 방지막(19)은 타이타늄 질화막 또는 탄탈륨 질화막과 같은 금속 질화막으로 형성한다. 상기 금속막(21)을 구리막으로 형성하는 경우에, 상기 확산 방지막(19)의 존재에 기인하여 상기 구리막 내의 구리 원자들이 상기 다공성 층간절연막(13a)으로 확산되는 것을 방지할 수 있다.

<55> 도 5를 참조하면, 상기 다공성 층간절연막(13a)의 상부면이 노출될 때까지 상기 도전막(21) 및 확산 방지막(19)을 평탄화시킨다. 그 결과, 상기 배선 그루브들(15) 내에

금속배선들(21a)이 형성되고, 상기 금속배선들(21a)의 측벽들 및 하부면들을 둘러싸는 확산방지막 패턴들(19a)이 형성된다. 상기 금속배선들(21a)은 상기 비아홀들(17)을 통하여 상기 반도체기판(11)에 전기적으로 접속된다.

<56> 상술한 바와 같이 본 발명의 제2 실시예에 따르면, 서로 이웃하는 금속배선들(21a) 사이의 영역에 안정한 다공성 층간절연막(13a)이 형성된다. 이에 따라, 상기 금속배선들(21a) 사이의 기생 커패시턴스를 현저히 감소시킬 수 있다. 또한, 상기 다공성 층간절연막(13a)은 무기 절연막이므로, 상기 다공성 층간절연막(13a)을 패터닝하기 위한 식각공정 및 상기 포토레지스트 패턴을 제거하기 위한 애칭 공정 도중에 상기 다공성 층간절연막(13a)이 손상되거나 변형되는 것을 방지할 수 있다. 이에 따라, 상기 배선 그루브들(15) 및 비아홀들(17)의 측벽 프로파일들이 변형되는 것을 방지할 수 있다. 결과적으로, 우수한 열적 내성(excellent thermal immunity), 우수한 식각 내성(excellent etching immunity) 및 낮은 유전상수를 갖는 다공성 절연막을 형성할 수 있다.

<57> <실험 예들; examples>

<58> 상기 실시예들에 따른 여러가지의 다공성 BPSG막들의 특성을 측정하기 위하여 다음과 같은 방법을 사용하여 시료들을 제작하였다.

<59> 먼저, 반도체기판들 상에 여러가지의 불순물 농도들을 갖는 BPSG막들을 4500 Å의 두께로 형성하였다. 구체적으로, 상기 BPSG막들은 붕소 농도들 및 인 농도들이 각각 2.98 wt% 내지 5.54 wt%의 범위 및 2.67 wt% 내지 8.7 wt%의 범위 내에 분포하도록 형성되었다. 이어서, 상기 BPSG막들을 갖는 반도체기판들을 챔버 내로 로딩시키었다. 상기 BPSG막 내로 수분을 강압적으로 침투시키기 위하여, 상기 챔버 내의 반도체기판들을 2시

간 동안 큐어링하였다. 상기 큐어링은 100%의 습도, 121℃의 온도 및 2기압의 압력을 갖는 조건 하에서 실시하였다. 이어서, 상기 반도체기판들을 상기 챔버로부터 언로딩시켰었다.

<60> 상기 큐어링된 BPSG막들(cured BPSG layers) 내에 존재하는 물의 양은 FTIR 스펙트로스코피(Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy)라고 불리우는 측정 장비(measurement equipment)를 사용하여 얻어졌다. 상기 큐어링된 BPSG막들 내에 존재하는 물의 양은 Si-OH 본딩들에 대한 광 흡수율(absorbance)로서 평가될 수 있다. 이러한 측정결과들은 다음의 [표 1]에 요약되었다.

<61> 【표 1】

여러가지의 불순물 농도들을 갖는 BPSG막들의 흡수율(water absorbance)

불소 농도(wt%)	인 농도(wt%)	Si-OH 본딩들에 대한 광흡수율
2.98	8.26	0.31
3.39	6.33	0.72
4.24	8.44	0.88
3.57	4.76	1.39
4.46	6.5	2.05
4.5	4.78	2.58
3.61	2.67	2.67
4.62	3.33	3.12
5.2	3.9	4.44
5.4	5.1	7.06
5.54	3.5	7.07
5.2	6.03	7.37

<62> 상기 [표 1]로부터 알 수 있듯이, 상기 BPSG막 내로 침투되는 수분의 양은 인 농도보다는 오히려 불소 농도에 비례하였다. 즉, 상기 인 농도의 증가는 상기 BPSG막의 흡수율(water absorbance)의 감소를 초래하였고, 상기 불소 농도의 증가는 상기 BPSG막의 흡수율의 증가를 초래하였다. 결과적으로, 상기 큐어링된 BPSG막 내의 기공들(pores)의 수

를 증가시키기 위해서는, 상기 인 농도는 6wt%보다 낮아야 하고 상기 붕소 농도는 적어도 3wt% 보다 높아야 함을 알 수 있었다.

<63> 도 6은 증착/리플로우 직후의 BPSG막(as-deposited/reflowed BPSG layer) 및 본 발명의 실시예에 따라 큐어링된 BPSG막에 대한 FTIR 측정결과들을 보여주는 그래프이다. 여기서, 상기 증착/리플로우 직후의 BPSG막은 붕소 농도 및 인 농도가 각각 6wt% 및 4wt%이도록 형성되었다. 또한, 상기 증착/리플로우 직후의 BPSG막은 4500Å의 두께로 형성되었다. 도 6의 그래프에 있어서, 가로축(the abscissa)은 파수(wavenumber)를 나타내고, 세로축(the ordinate)은 상기 각 파수들에 대응하는 본딩에 대한 광 흡수율(absorbance)을 나타낸다. 또한, 곡선 1은 상기 증착/리플로우 직후의 BPSG막에 대한 FTIR 측정결과이고, 곡선 2는 상기 큐어링된 BPSG막에 대한 FTIR 측정결과이다. 본 실험에 적용된 큐어링 공정은 100%의 습도, 2기압의 압력 및 121℃의 온도를 갖는 조건 하에서 7시간 동안 실시되었다.

<64> 도 6에 보여진 대로, 상기 큐어링된 BPSG막 내에 남아있는 B-O 본딩들 및 P=O 본딩들은 상기 증착/리플로우 직후의 BPSG막(as-deposited/reflowed BPSG layer)에 존재하는 B-O 본딩들 및 P=O 본딩들에 비하여 현저히 감소되었다. 이러한 결과는 상기 큐어링된 BPSG막 내에 다수의 기공들이 형성되었음을 의미한다.

<65> 도 7은 7wt%의 붕소 농도 및 4wt%의 인 농도를 갖는 증착/리플로우 직후의 BPSG막에 대하여 도 6에서 설명된 것과 동일한 방법을 사용하여 얻어진 FTIR 측정결과들을 보여주는 그래프이다. 즉, 도 7은 도 6에서 설명된 상기 증착/리플로우 직후의 BPSG막의 붕소 농도만을 증가시킨 실험결과이다.

- <66> 도 6 및 도 7을 참조하면, 상기 붕소 농도가 6wt%로부터 7wt%로 증가됨에 따라, B-0 본딩들 및 P=0 본딩들의 피크가 완전히 사라졌다. 결과적으로, 상기 붕소 농도의 증가는 붕소 원자들의 제거뿐만 아니라 인 원자들의 제거에도 영향을 주었다.
- <67> 도 8 및 도 9는 여러가지의 불순물 농도들을 갖는 BPSG막들에 대한 AES(auger electron spectroscopy) 측정결과들을 보여주는 그래프들이다. 도 8의 그래프에 있어서, 가로축은 시료들에 대한 스퍼터 식각 시간(sputter etch time)을 나타내고, 세로축은 상기 각 스퍼터 식각 시간들에 대응하는 붕소 농도들을 나타낸다. 도 9의 그래프에 있어서, 가로축은 시료들에 대한 스퍼터 식각 시간을 나타내고, 세로축은 상기 각 스퍼터 식각 시간들에 대응하는 인 농도들을 나타낸다. 이에 따라, 상기 시료들의 벌크 영역들에서의 붕소 농도들 및 인 농도들이 측정된다. 여기서, 상기 시료들은 도 6 및 도 7에서 설명된 방법들을 사용하여 형성되었다.
- <68> 도 8을 참조하면, 6wt%의 붕소 농도를 갖는 BPSG막을 큐어링한 후에, 상기 큐어링된 BPSG막 내의 붕소원자들이 감소된 영역은 5초 내지 13초의 스퍼터 식각 시간에 해당하는 깊이를 보였다. 이에 반하여, 7wt%의 붕소 농도를 갖는 BPSG막을 큐어링한 후에, 상기 큐어링된 BPSG막 내의 붕소원자들이 감소된 영역은 적어도 20초의 스퍼터 식각 시간에 해당하는 깊이를 보였다. 이에 따라, 상기 붕소 농도의 증가는 다공성 영역의 깊이의 증가로 이어진다.
- <69> 도 9를 참조하면, 증착/리플로우 직후의 BPSG막 내의 붕소 농도만의 증가에도 불구하고, 큐어링된 BPSG막 내의 인 농도가 감소된 영역의 깊이가 증가하였다. 이에 따라, 상기 붕소 농도의 증가는 큐어링 공정 후에 상기 붕소 농도의 감소와 아울러서 상기 인 농도의 감소에도 영향을 준다는 것을 알 수 있었다.

<70> 도 10은 여러가지의 두께들을 갖는 증착/리플로우 직후의 BPSG막들에 대한 FTIR 측정결과들을 보여주는 그래프이고, 도 11은 상기 증착/리플로우 직후의 BPSG막들에 큐어링 공정이 적용된 시료들에 대한 FTIR 측정결과들을 보여주는 그래프이다. 상기 증착/리플로우 직후의 BPSG막들은 7wt%의 붕소 농도 및 4wt%의 인 농도를 갖도록 형성되었다. 또한, 상기 큐어링 공정은 121℃의 온도, 100%의 습도 및 2기압의 압력을 갖는 조건 하에서 7시간 동안 실시되었다. 도 10 및 도 11에서, 가로축은 파수(wavenumber)를 나타내고, 세로축은 상기 각 파수들에 상응하는 본딩들의 광 흡수율을 나타낸다. 또한, 곡선들 1 내지 4는 각각 2000Å, 4000Å, 6000Å 및 8000Å의 두께들을 갖는 BPSG막들에 대한 FTIR 측정결과들이다.

<71> 도 10 및 도 11에 보여진 대로, 상기 증착/리플로우 직후의 BPSG막들의 두께가 얇아질수록, 상기 큐어링의 효과는 향상되었다. 구체적으로, 상기 4000Å, 6000Å 및 8000Å의 두께들을 갖는 BPSG막들은 상기 큐어링 공정 후에도 여전히 B-O 본딩들 및 P=O 본딩들에 대한 피크들(peaks)을 보였다(도 11의 곡선들 2, 3 및 4 참조). 이에 반하여, 상기 2000Å의 두께를 갖는 BPSG막은 상기 큐어링 공정 후에 상기 B-O 본딩 및 P=O 본딩에 대한 어떠한 피크도 보이지 않았다(도 11의 곡선 1 참조).

<72> 도 12는 본 발명의 실시예들에 따라 제작된 다공성 BPSG막의 기공들을 보여주는 전자투과 현미경(TEM; Transmission Electron Microscope) 사진이다.

<73> 도 12를 참조하면, 기공(51)은 붕소(B)의 배출(ejection)에 기인하여 생성된 보이드이고, 기공(53)은 인(P)의 배출에 기인하여 생성된 보이드이다. 상기 기공(51)의 직경은 약 30 내지 50Å이었고, 상기 기공(53)의 직경은 약 100 내지 150Å이었다.

【발명의 효과】

<74> 상술한 바와 같이 본 발명에 따르면, 물질막 내의 불순물들이 물 분자들과 반응하여 배출된다. 이에 따라, 다수개의 기공들을 갖는 무기 물질막, 예컨대 무기 절연막을 형성할 수 있다. 결과적으로, 식각 내성 및 열적 내성과 아울러서 낮은 유전상수를 갖는 신뢰성 있는 다공성 절연막을 형성할 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

기판 상에 물분자들과 반응하는 불순물들을 함유하는 물질막을 형성하고,

상기 물질막을 갖는 기판을 대기압보다 높은 고압력 하에서 그리고 수증기 내에서 가열하여 상기 물질막 내에 기공들(pores)을 생성시키는 것을 포함하는 다공성 물질막 형성방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 물질막은 절연막인 것을 특징으로 하는 다공성 물질막 형성방법.

【청구항 3】

제 2 항에 있어서,

상기 절연막은 BPSG막, BSG막, PSG, 불소 원자들을 함유하는 BPSG막 또는 불소 원자들을 함유하는 BSG막으로 형성하되, 상기 불순물들은 붕소(B) 원자들 및/또는 인(P) 원자들인 것을 특징으로 하는 다공성 물질막 형성방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 기판은 85℃ 내지 150℃의 온도로 가열되는 것을 특징으로 하는 다공성 물질막 형성방법.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 수증기는 85% 내지 100%의 습도를 갖는 것을 특징으로 하는 다공성 물질막 형성방법.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

상기 고압력은 2기압 내지 5기압인 것을 특징으로 하는 다공성 물질막 형성방법.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

상기 기공들은 상기 수증기 내의 물 분자들과 반응한 상기 불순물들의 배출(ejection)에 의해 생성되는 것을 특징으로 하는 다공성 물질막 형성방법.

【청구항 8】

제 1 항에 있어서,

상기 기공들을 생성시킨 후에, 상기 기공들을 갖는 기판을 베이킹하여 상기 물질막 내에 잔존하는 수분을 제거하는 것을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 물질막 형성방법.

【청구항 9】

제 8 항에 있어서,

상기 베이킹은 수소 가스 및 질소 가스를 분위기 가스들(ambient gases)로 사용하여 상기 기공들을 갖는 기판을 350℃ 내지 400℃로 가열하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 물질막 형성방법.

【청구항 10】

제 8 항에 있어서,

상기 물질막 내의 수분을 제거한 후에, 상기 수분이 제거된 기판 상에 자외선을 조사하여 상기 물질막 내에 잔존하는 실라놀 그룹(silanol group; Si-OH bondings)를 제거하는 것을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 물질막 형성방법.

【청구항 11】

반도체기판 상에 물분자들과 반응하는 불순물들을 함유하는 층간절연막을 형성하고,

상기 층간절연막을 갖는 반도체기판을 챔버 내로 로딩시키고,

상기 챔버 내에 수증기를 제공하고 상기 챔버의 압력을 대기압보다 높은 고압력으로 증가시키고 상기 챔버 내의 상기 반도체기판을 가열하여, 상기 층간절연막 내에 기공들을 생성시키고,

상기 기공들을 갖는 반도체기판을 수소 가스 및 질소 가스를 분위기 가스들로 사용하여 베이킹하여 상기 층간절연막 내에 잔존하는 수분을 제거하고,

상기 수분이 제거된 층간절연막 내에 듀얼 다마신 공정을 사용하여 금속배선들을 형성하는 것을 포함하는 반도체소자의 제조방법.

【청구항 12】

제 11 항에 있어서,

상기 층간절연막은 BPSG막, BSG막, PSG막, 불소 원자들을 함유하는 BPSG막 또는 불소 원자들을 함유하는 BSG막이되, 상기 불순물들은 붕소(B) 원자들 및/또는 인(P) 원자들인 것을 특징으로 하는 반도체소자의 제조방법.

【청구항 13】

제 11 항에 있어서,

상기 수증기는 85% 내지 100%의 습도를 갖는 것을 특징으로 하는 반도체소자의 제조방법.

【청구항 14】

제 11 항에 있어서,

상기 고압력은 2기압 내지 5기압인 것을 특징으로 하는 반도체소자의 제조방법.

【청구항 15】

제 11 항에 있어서,

상기 챔버 내의 상기 반도체기판은 85℃ 내지 150℃의 온도로 가열되는 것을 특징으로 하는 반도체소자의 제조방법.

【청구항 16】

제 11 항에 있어서,

상기 기공들은 상기 수증기 내의 물 분자들과 반응한 상기 불순물들의 배출에 의해 생성되는 것을 특징으로 하는 반도체소자의 제조방법.

【청구항 17】

제 11 항에 있어서,

상기 금속배선들의 형성 전에, 상기 층간절연막 내의 수분이 제거된 기판 상에 자외선을 조사하여 상기 층간절연막 내의 실리놀 그룹(silanol group; Si-OH bondings)을 제거하는 것을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체소자의 제조방법.

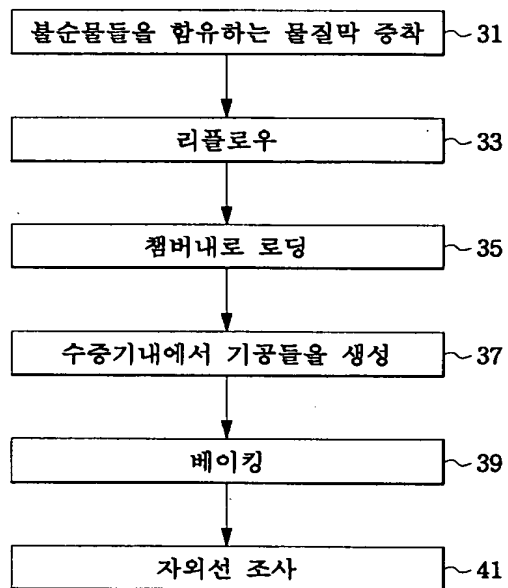
【청구항 18】

제 11 항에 있어서,

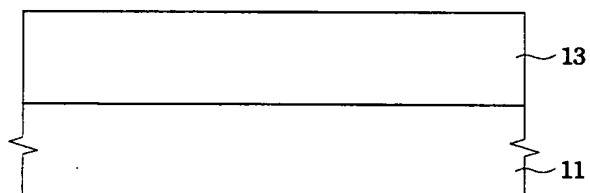
상기 금속배선들은 구리막으로 형성하는 것을 특징으로 하는 반도체소자의 제조방법.

【도면】

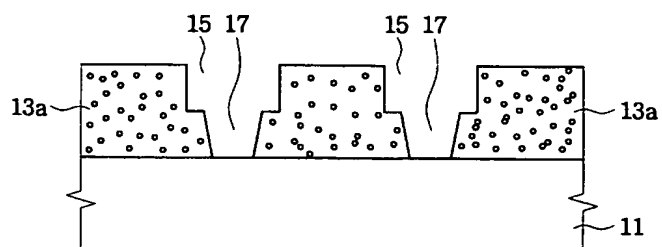
【도 1】



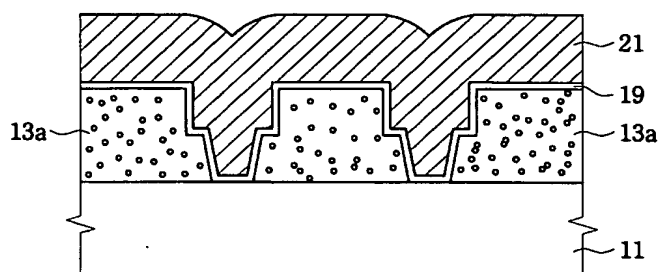
【도 2】



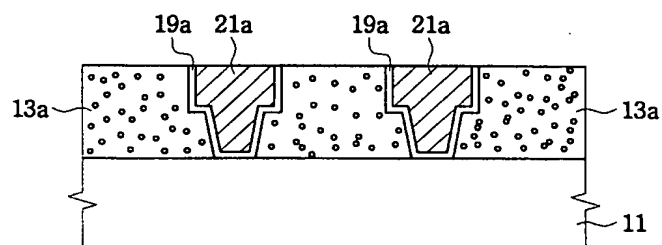
【도 3】



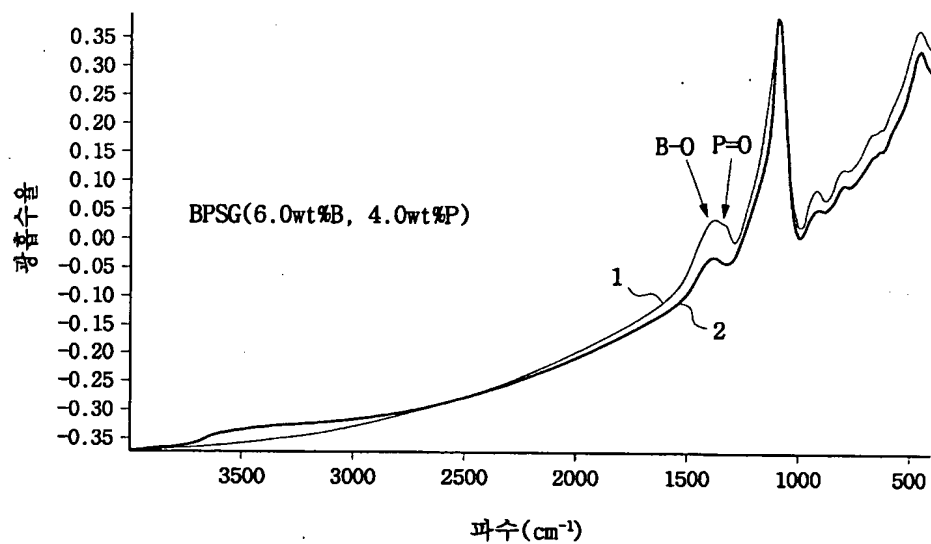
【도 4】



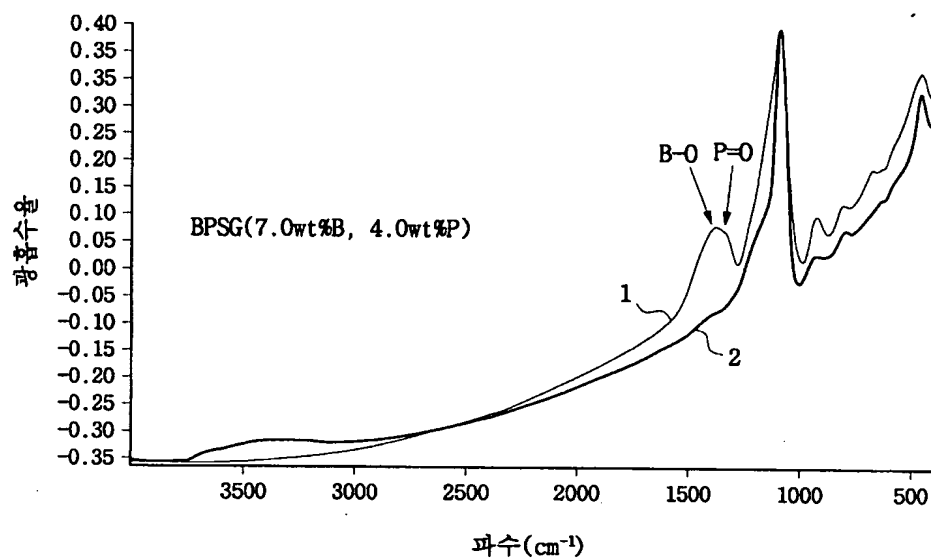
【도 5】



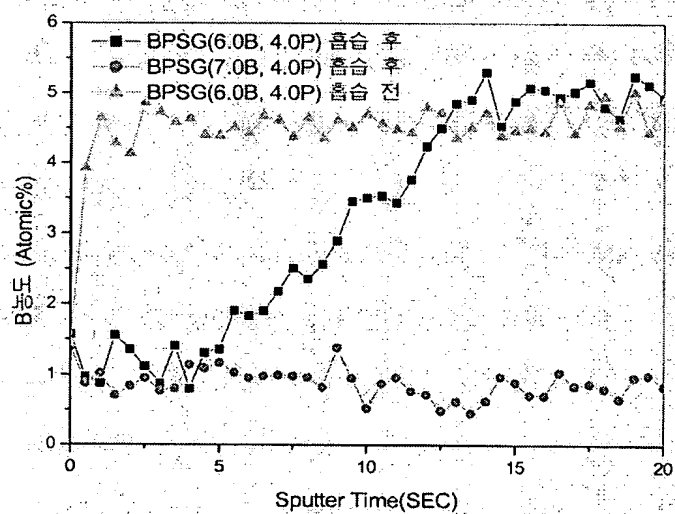
【도 6】



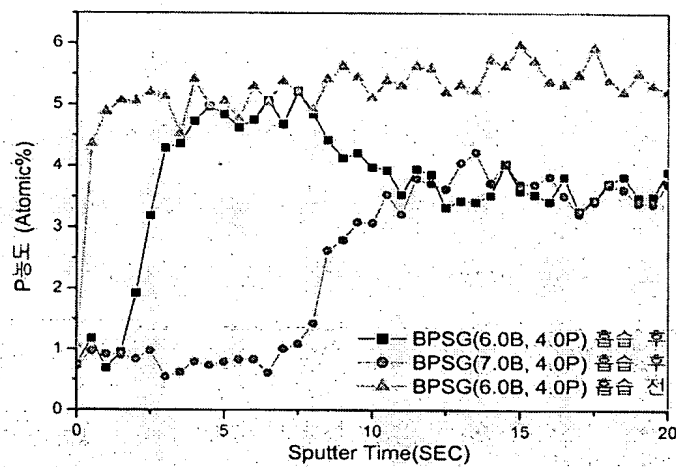
【도 7】



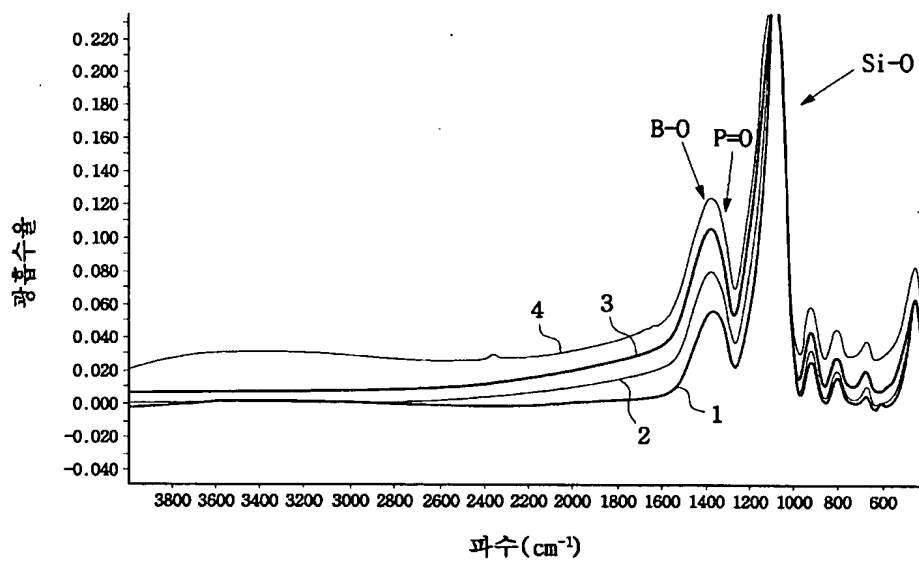
【도 8】



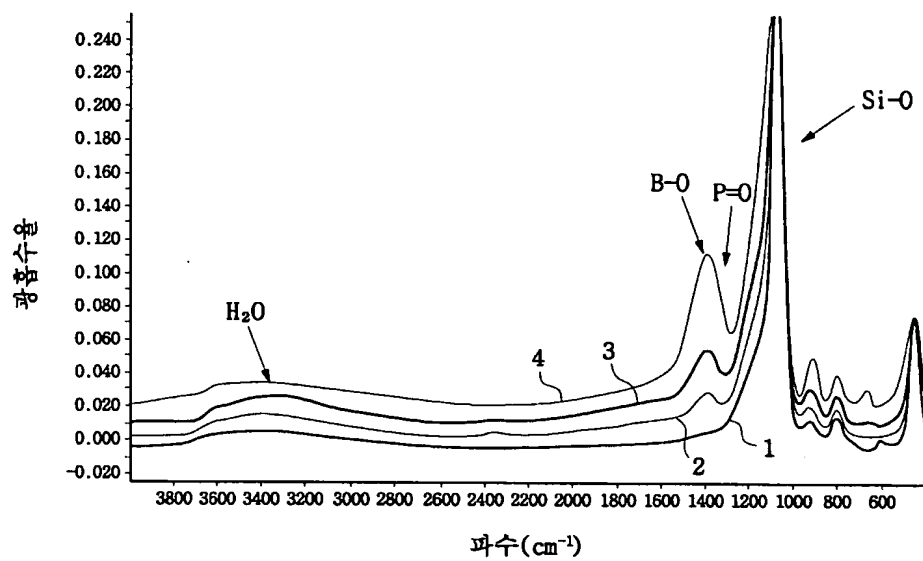
【도 9】



【도 10】



【도 11】



【도 12】

